Untersuchungen

über die

Constitution der Terebin- und Brenzterebinsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

vorgelegt von

Josias Bertram Mielck

aus Hamburg.

Tübingen, 1874.

Druck von Heinrich Laupp.

Um das Jahr 1837 hatte Laurent [1]) die Einwirkung der Salpetersäure auf die Stearin- und die Oelsäure studirt und hierbei ausser vielen andern sehr interessanten Resultaten auch eine Reihe ganz neuer Säuren aufgefunden, die aber sowohl in ihren chemischen wie physicalischen Eigenschaften so grosse Aehnlichkeit zeigten, dass Laurent selbst die Reinheit einiger der von ihm beschriebenen und analysirten Verbindungen bezweifelte. Es waren die Homologen der Oxalsäure.

Auf Liebig's Veranlassung wiederholte daher Bromeis [2]) im Jahre 1840 diese Arbeit zum Zwecke einer genaueren Untersuchung.

Unter den erhaltenen Säuren interessirte ihn am meisten die Bernsteinsäure und gelang es ihm die Identität seiner Säure mit der in der Natur fertig gebildeten nachzuweisen, eine um so wichtigere Thatsache, als zu der Zeit nur verhältnissmässig wenige organische Verbindungen künstlich, d. h. aus Körpern, in denen sie noch nicht fertig gebildet vorhanden, dargestellt waren. Hier aber war es gelungen, ähnliche Bedingungen zur

1) Ann. de Chem. et de Phys. 2me ser. LXVI. 354.
2) Annalen XXXV. pag. 86 u. XXXVII.. pag. 297.

Bildung der Bernsteinsäure herbeizuführen, wie die Natur sie darbieten mag. Die synthetische Darstellung, das Ziel erst der neueren Chemie, war damit freilich noch nicht ausgeführt, die Anhänger der Theorie der Lebenskraft waren mit solchen Thatsachen nicht zu schlagen. —

Um zu sehen, ob nicht aus Körpern, die dem Bernstein näher verwandt sind als die Fette, z. B. aus Terpentinöl und Colophonium noch leichter Bernsteinsäure zu erhalten sei, behandelte Bromeis dieselben ebenfalls mit siedender Salpetersäure. Das erhoffte Resultat blieb freilich aus, dafür aber wurde er der Entdecker einer neuen Säure, von ihm Terpentinsäure genannt.

Rabourdin [1]) — wiederholte 1843 Bromeis' Versuche, um zu untersuchen, ob die Salpetersäure substituirend oder oxydirend wirke. Er fand, dass sich bei der Oxydation unter anderm auch oxalsaures Ammoniak bilde.

Die verschiedene Krystallform, welche seine Säure gegenüber der von Bromeis beschriebenen zeigte und die Beobachtung, dass die von ihm erhaltene Säure beim Erhitzen unter Kohensäureverlust eine neue Säure bilde, während Bromeis angegeben hatte, dass die Terpentinsäure in der Hitze schwer schmelzbar sei und sich unter geringem Aufblähen zersetze, durften Rabourdin wohl glauben machen, eine andere Säure als Br. erhalten zu haben. Er nannte sie deshalb Terebilsäure.

An der Identität beider Säuren ist aber dennoch nicht zu zweifeln.

Wegen ihrer Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser

---

1) Journ. de Pharm. 3me ser. VI. 185.

erhält man die Terebinsäure aus wässriger Lösung nicht leicht in gut ausgebildeten, grösseren Krystallen, während dies leicht gelingt aus alkoholischer Lösung, deren sich Rabourdin bediente.

Das Verhalten seiner Säure in der Wärme wird Bromeis nur oberflächlich studirt haben, da man zu jener Zeit auf Schmelzpunktsbestimmungen nur wenig Gewicht legte, eine so einfache Zersetzung beim Erhitzen einer organischen Substanz aber nicht erwartet werden konnte. —

Im Jahre 1847 hat Cailliot [1]) dann, um die Frage zu entscheiden, ob die Harze directe Producte der Lebensthätigkeit der Pflanzen seien oder ob sie durch Oxydationsprocesse erst ausserhalb des Organismus sich bildeten, verschiedene Versuche angestellt, von denen er die, welche die Oxydationsproducte des Terpentinöls mit Salpetersäure betreffen, veröffentlichte. — Er bemerkt dabei die Bildung von Blausäure und Kohlensäure und erhält ausser Harzen und der Terebinsäure noch verschiedene andere Säure, von denen jedoch nur die Terephtalsäure näher bekannt geworden ist. Auch hat er das eigenthümliche Verhalten der Terebinsäure mit überschüssigen Basen oder basischen Oxyden unter Wasseraufnahme zweibasische Salze zu bilden entdeckt [2]). Er nannte diese diaterebinsaure Salze. —

Svanberg und Ekmann [3]) haben 1861 die Un-

1) Ann. de Chem. et de Physique 3me ser. XXI. 27.
Die betreffende Abhandlung im L'inst. 1849 standen mir nicht zu Gebote. Die hier angeführte Angabe findet sich im Handwörterbuche und in Gmelin's Chemie.

3) Journal f. praktische Chemie LXVI. 219 (im Auszuge) und Limpricht's Lehrbuch nach briefl. Mittheilungen.

tersuchungen über die Einwirkung der Salpetersäure auf Terpentinöl wiederholt, da die Angaben derjenigen, welche sich bis dahin mit diesem Gegenstande beschäftigt hatten, so wenig übereinstimmten und besonders Cailliot's Angaben manche Zweifel zuliessen. Sie bestätigen die Angaben Cailliot's über die Diaterebinsäure. Ihre sonstigen Resultate sind hier von keinem Interesse. Die aus der Terebinsäure zuerst von Rabourdin dargestellte und näher untersuchte Brenzterebinsäure wurde später von Chautard [1]) als zur Oelsäurereihe gehörig erkannt und durch schmelzendes Kalihydrat in Buttersäure und Essigsäure zerlegt.

Wie aber Fittig und Kachel [2]) nachgewiesen haben, liefert die Hydrosorbinsäure ebenso behandelt gleichfalls Essigsäure und Normalbuttersäure. —

Man hatte bis dahin diese beiden Säuren für isomer gehalten, ohne sie näher darauf untersucht zu haben. Die Differenzen, welche zwischen den Angaben der Siedepunkte und dem specifischen Gewichte beider bestanden, konnten möglicherweise auf Unreinigkeiten zurückzuführen sein. Eine wiederholte Untersuchung der Brenzterebinsäure, ein Vergleichen mit der Hydrosorbinsäure und die Feststellung, welche der beiden Buttersäuren sich beim Eintragen in schmelzendes Kali bilde, war wohl geeignet, diese Frage endgültig zu entscheiden. —

Als ich schon mit der Darstellung der Terebinsäure beschäftigt war, veröffentlichte Carleton Williams [3]) seine Untersuchungen über denselben Gegenstand, welche

1) Journal de Pharm. 3me ser. XXVIII. 192.
2) Annalen CLXIIX. 289.
3) Berliner Berichte Jahrg. VI. 1094.

die Nichtidentität beider Säuren durch das Erhalten von Isobuttersäure bestätigte. Wenn ich trotzdem meine Arbeit fortsetzte, so geschah es in der Ansicht, dass die auch von mir beabsichtigte Zersetzung mit schmelzendem Kali uns wohl einen wichtigen, aber doch nicht unbestreitbar sicheren Fingerzeig für die Constitution der zur Oelsäurereihe gehörigen Verbindungen liefert.

Durch Einführung zweier Wasserstoffatome in unsere Verbindung nach der neuerdings von Ascher[1]) bei der Umwandlung der Angelicasäure in Valerianasäure erfolgreich ausgeführten Methode mittelst nascirendem Wasserstoff aus der Jodwasserstoffsäure und Feststellung der Constitution der erhaltenen Capronsäure musste unser Einblick in die chemische Constitution der Brenzterebinsäure ein wesentlich sicherer werden.

Dann aber reizte auch die gänzliche Unkenntniss, in der wir uns über die Constitution der Terebinsäure, als auch über ihr Verhältniss zur Diaterebinsäure befinden, zu einer wiederholten Untersuchung derselben.

Möchte vorliegende Arbeit uns dieser Erkenntniss genähert haben!

Es freut mich, dass eine gute alte Sitte mir erlaubt, auch an dieser Stelle öffentlich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fittig, für Rath und Hülfe meinen herzlichsten Dank zu sagen.

---

1) Berliner Berichte II. 685.

Darstellung der Terebinsäure.

Von den Chemikern, welche sich bis jetzt mit der Darstellung der Terebinsäure beschäftigt haben, geben Svanberg und Ekmann [1]) an, dass sie ein Theil Terpentinöl mit 4—5 Theilen Salpetersäure, welche vorher mit gleichem Volumen Wasser verdünnt war, also etwa von 1,25 spec. Gew., behandelten und so lange erhitzten, bis keine rothen Dämpfe mehr entwichen.

Bromeis, Rabourdin und Cailliot [2]) machen über das Verhältniss des Oeles zur Säure und über die Concentration der letzteren keine genauen Angaben. Die beiden ersteren erhitzten bis alles gebildete Harz wieder verschwunden, letzterer bis keine rothen Dämpfe mehr entwichen.

Die ungemein widersprechenden Angaben, welche wir über die Oxydationsproducte des Terpentinöls mittelst Salpetersäure besitzen, beweisen, dass es die Concentration der Säure, das Verhältniss der letzteren zum Oele und die Dauer der Einwirkung sein müssen, welche diese verschiedenen Producte hervorrufen.

---

1) a. a. O.
2) a. a. O.

Um mir eine Ansicht bilden zu können, wie die Terebinsäure am leichtesten und in möglichst grösster Menge zu erhalten sei, schien es mir vor allem wichtig die verschiedensten Bedingungen herzustellen und sowohl in der Concentration der Säure, als auch in dem Gewichtsverhältnisse beider Ingredienzien möglichst zu wechseln. —

Da die oxydirende Wirkung der Säure erst bei 80—90° erfolgt und bei der Reaction selbst eine solche Wärmemenge entwickelt wird, dass das Terpentinöl oft bis zu einem Drittel der angewandten Menge sich verflüchtigt, musste die Oxydation in einer Retorte mit Rückflusskühler vorgenommen werden.

Trotzdem die angewandten Kühlröhren im Lichten einen Durchmesser von mehr als einem Centimeter hatten und durch zwei mit einander verbundenen Kühlern die Länge der kühlenden Flüssigkeitssäule beinahe zwei Meter betrug, war die Gasentwicklung doch so stürmisch, dass eine ansehnliche Menge eines gegen Ende stets eigenthümlich verdickten Oels mitgerissen und in einer Vorlage aufgefangen werden musste. Aus letzterer wurden die belästigenden Gase in den Schornstein geleitet. Das Oel wurde stets mit Hilfe eines kleinen, in den Tubus der Retorte befestigten Scheidetrichters allmählig der Salpetersäure zugesetzt. So wurde auch das in der Vorlage befindliche wieder in die Retorte gegeben.

Von der Ansicht ausgehend, dass das Terpentinöl, da es durch Destillation des Terpentins mit den Wasserdämpfen gewonnen wird, im Wesentlichen nur durch Oxydationsproducte verunreinigt sein könne, wurde es

in dem Zustande, in welchem es der Handel darbietet, verarbeitet. —

Das angewandte Oel war amerikanischen Ursprungs. Leider war es mir absolut unmöglich in Hamburg, wo ich genügende Quantitäten der fraglichen Säure darstellte, französisches Oel zu erhalten.

Venetianischer Terpentin und sogenannter gemeiner Terpentin, unbekannten Ursprungs, verhielten sich gegen Salpetersäure ganz ähnlich. Ebenso das deutsche Terpentinöl, im Handel unter dem Namen »Kiehnöl« gehend. Es lieferte eine Terebinsäure, die, was das chemische Verhalten anbelangt, in nichts von der ersteren verschieden war.

Von anderen Oxydationsmitteln wurde nur einmal eine concentrirte Lösung von übermangansaurem Kali angewandt. Sie lieferte mit Terpentinöl geschüttelt einen sehr voluminösen, dunkelbraunen Niederschlag und eine wasserhelle Lösung, welche beim Verdunsten aber nur eine äusserst geringe Menge nicht flüchtigen Rückstandes hinterliess. —

Die energische Einwirkung der Salpetersäure auf das Oel findet erst gegen 90^0 statt. Die ersten in die erhitzte Säure einfallenden Tropfen veranlassen eine ziemlich heftige Detonation. Bei concentrirter Säure von 1,38 spec. Gew. wird die Reaction auch ohne von aussen zugeführter Wärme bald so heftig, dass das Oel an seiner Ausflussstelle mit heller, stark russender Flamme in den Oxyden des Stickstoffs zu brennen anfängt.

Bei den vergleichenden Darstellungen zeigte sich, dass 1 Theil Oel etwa 4—5 Theile concentrirter Säure

von 1,38 spec. Gew. zur Oxydation, d. h. zur Ueberführung in Harz und in lösliche Producte, bedarf. Es wurde dann nur noch in der Concentration gewechselt. —

Im Allgemeinen konnte die Hälfte bis zwei Drittel des Oeles ohne oder doch nur mit ganz geringer Wärmezufuhr von aussen durch die Säure oxydirt werden; um aber das letzte Drittel der oxydirenden Einwirkung zu unterwerfen, war auch bei der concentrirten Säure nöthig, den Retorteninhalt ins Kochen zu bringen.

Es zeigte sich bald, dass der Verlauf der Reaction am gleichmässigsten und zugleich am schnellsten war bei Anwendung einer Säure von 1,16—1,18 spec. Gew. Die Gefahr des Ueberschäumens ist eine viel geringere, weil das gebildete Harz grössere Neigung zeigt, sich zusammenzuballen, ohne aber, wie es bei concentrirter Säure der Fall ist, sich zu Boden zu senken und ein sehr lästiges Stossen der ganzen Flüssigkeit zu veranlassen und ohne dass es, trotzdem es auf der Flüssigkeit schwimmt, dem Durchgange der sich entwickelnden Gase grösseren Widerstand entgegensetzte.

Einige Portionen des so gewonnenen Harzes für sich mit so viel Säure in der Hitze behandelt, bis es vollständig gelöst war und die Entwicklung rother Dämpfe fast aufhörte, dann durch Fällen mit Wasser und Abdampfen von noch gelösten Mengen Harzes befreit, schieden nach mehrwöchentlichem Stehen nur sehr geringe Mengen Krystalle und darunter nur sehr wenig Terebinsäure ab.

Dies und die Thatsache, dass die Oxydation des Harzes sehr lange Zeit und sehr viel Säure beansprucht,

veranlassten mich auf die kleine Menge aus dem Harze zu gewinnender Säure ganz zu verzichten.

Als die beste Bereitungsweise der Terebinsäure kann ich demnach folgende empfehlen:

Man erhitzt in einer mit langem Rückflusskühler und weitem Verdichtungsrohre versehenen Retorte, in deren Tubus etwa ein kleiner, mit Glashahn versehener, unten in eine Spitze ausgezogener Scheidetrichter eingefügt ist, 8—9 Theile Salpetersäure von 1,18—1,16 sspec. Gew. bis nahe auf 100° und lässt dann tropfen weis oder in ganz kleinem Strahle 1 Theil Terpentinöl zufliessen, indem man nur, nachdem etwa die Hälfte des Oels zugesetzt ist, durch eine grössere Wärmequelle von aussen die Reaction unterstützt. Es ist zweckmässig auch zu Anfang eine kleine Flamme unter der Retorte zu haben, weil dann durch die Bewegung der Flüssigkeit von unten her und durch die Herstellung einer grösseren Berührungsfläche zwischen Säure und Oel die Detonationen nicht so heftig sind, wie ohne dieselbe, wo dann eine Schicht Oel erst einige Zeit auf der Salpetersäure schwimmt, ehe die Einwirkung erfolgt.

Während der ganzen Dauer der Oxydation entweichen neben den Stickoxyden auch sehr grosse Mengen von Blausäure, die wie durch den Geruch auch durch die gewöhnlichen Reagentien erkannt wurden.

Das sich stets in grösserer oder geringerer Menge — bei schnellem Zusatz des Oels bis zu einem Viertel der ganzen Menge — in der Vorlage ansammelnde Oel wird von Neuem zu dem Retorteninhalt gegeben. Es gehen dann nur noch kleine Mengen Oels in die Vorlage über,

welche man zu einer nächsten Bereitung verwenden kann.

Dies in der Vorlage befindliche Oel pflegt meistens, jedenfalls durch darin gelöste Oxyde des Stickstoffs, schön grün gefärbt zu sein. In der Kühlröhre selbst nimmt es oft eine prachtvolle blaue Farbe an. Solches grün gefärbte Oel zeigt noch tagelang eine Gasentwicklung und riecht stark nach Blausäure. Im Dunklen oder im zerstreuten Tageslichte behält es wochenlang seine grüne Farbe, färbt sich aber endlich gelb unter Abscheidung eines braunen, schmierig-harzigen Körpers. Im directen Sonnenlichte tritt dies weit schneller ein. Manchmal jedoch war das Oel schön dunkelroth gefärbt, es zeigte keine Gasentwicklung und entfärbte sich nicht. —

Wenn nur mehr Spuren von Oel sich in der Kühlröhre zeigen, kann die Reaction für beendet angesehen werden. Die Entwicklung von Untersalpetersäure hat dann auch aufgehört, während noch immer ziemlich viel Blausäure auftritt. Man schüttet den ganzen Retorteninhalt in ein grösseres Gefäss und lässt bis auf ca. 40^0 erkalten. Das durch die Gase, welche es einschliesst, zumeist oben schwimmende, rothbraun gefärbte Harz, welches bei Siedhitze eine derartig schaumige Beschaffenheit hat, dass es nicht leicht von der Flüssigkeit getrennt werden kann, ist nun compact geworden, so dass die Trennung leicht zu bewerkstelligen ist.

Die Flüssigkeit wird dann durch Abdampfen eingeengt. Etwa auf die Hälfte des Volumens angelangt, beginnt eine starke Gasentwicklung, zum Theil durch Kohlensäure hervorgerufen, welche durch Einleiten in Kalkwasser erkannt wurde. Durch den stechenden Ge-

ruch wurde aber auch Ameisensäure aufs Deutlichste erkannt. Diese Gasentwicklung nimmt bei weiterem Eindampfen immer mehr zu, so dass schliesslich ein weisser Schaum die ganze Oberfläche bedeckt, zugleich beginnt dann erneutes Auftreten rother Dämpfe.

Entfernt man nun vom Dampfbade, so zeigt sich, dass eine nicht geringe Menge einer weissen, pulvrigen Substanz sich zu Boden gesetzt hat. Verdünnt man die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser, so scheidet sich noch mehr dieser weissen Substanz aus, jedoch gemengt mit hellgelbem Harze.

Man dampft die Lösung wiederum bis auf etwa die Hälfte ein. Nach zwölfstündigem Stehen hat sich dann meistens eine reichliche Menge so gut wie ungefärbter Oxalsäure ausgeschieden [1]).

Die Mutterlauge hiervon wird von neuem auf dem Wasserbade eingedampft, bis die Salpetersäure fast ganz verschwunden ist und sich eine zähe Masse, von der Consistenz des Honigs etwa, gebildet hat. Es zeigen sich dabei dieselben vorher beschriebenen Erscheinungen. Nur wird statt der Ameisensäure sich verflüchtigende Essigsäure durch den Geruch erkennbar und bei längerem Stehen auf dem Dampfbade auch die höheren Fettsäuren. Dies ist eine recht eigenthümliche Erscheinung, da sonst die Essigsäure die höheren Fettsäuren mit den Wasserdämpfen auszutreiben vermag.

Die dicke, weingelb gefärbte Masse wird mit Wasser

---

1) Dieselbe wurde, wenn nach beschriebener Weise verfahren, in sehr grossen Mengen erhalten, z. B. lieferten 14 Port. à 1/4 ℔ Oel und 2 1/4 ℔ Säure von 1,16 spec. Gew. bei der ersten Krystallisation 160,0 ganz reiner Oxalsäure.

verdünnt und in Flaschen gebracht, um durch häufigeres Schütteln die Krystallisation zu beschleunigen.

In acht bis vierzehn Tagen pflegt sich fast alles Krystallisirbare ausgeschieden zu haben. Meistens hat sich auch bei diesem letzten Abdampfen eine gewisse Menge der pulvrigen Substanz ausgeschieden. Sie wurde nicht getrennt. Es ist dies aber zu empfehlen, da diese Verunreinigung, Terephtalsäure, wie sich später zeigte, in einer concentrirten, heissen Lösung der Terebinsäure etwas löslich ist und später die Reindarstellung der letzteren, aus concentrirter Lösung wenigstens, erschwert.

Die Mutterlaugen wurden vorläufig nicht weiter untersucht. Nach Schwanert [1]) enthalten dieselben Camphresinsäure. Nach Cailliot [2]) die bis jetzt nur von ihm dargestellte Terechrysinsäure. — Ebenso wurde das Harz nur durch möglichst vollständige Oxydation mit Hülfe von Salpetersäure auf Terebinsäure untersucht, deren es aber, wie schon oben bemerkt, nur unbedeutende Mengen lieferte; dagegen erhielt ich aus demselben ziemlich viel Terephtalsäure, die sich vielleicht aber schon vorher in demselben befand. —

Häufig, und immer, wenn das Oel sehr rasch zugesetzt wurde, erhielt ich eine dunkelbraune Flüssigkeit, neben sehr dunkel gefärbtem, schmierigem Harze.

Aus dieser Lösung erhielt ich statt der Oxalsäure ein saures oxalsaures Ammoniaksalz in schönen Krystallen. — Die Bildung eines Ammoniaksalzes kann auf den ersten Blick auffallen, wird aber leicht erklärlich, wenn man sich der auftretenden Blausäure erinnert,

1) Annalen CXXVIII. 116.
2) a. a. O.

welche durch die Salpetersäure bekanntlich in Ammoniak und Ameisensäure zerlegt wird.

Aus dieser dunkelgefärbten Lauge erhält man keine Terebinsäure. Erhitzt man sie aber auf dem Wasserbade und fügt concentrirte Salpetersäure hinzu, so entwickelt sich oft unter stürmischem Aufbrausen sehr viel Kohlensäure, während zugleich die Flüssigkeit hell wird. Nach einigem Stehen wird sie wieder dunkel, durch erneuten Zusatz von Säure und unter erneuter Kohlensäureentwicklung erhält man sie schliesslich bleibend hell. — Währenddem hat sich eine gewisse Menge von Terephtalsäure ausgeschieden. Aus diesen Mutterlaugen erhält man eine den Portionen, welche reine Oxalsäure geliefert haben, entsprechende Menge Terebinsäure.

Dieselbe Beobachtung hat auch Rabourdin [1]). gemacht.

Die Ausbeute an reiner Terebinsäure war ziemlich gleichmässig 2 Procent des angewandten Oels und wurde dieser Satz nur selten und wenig überschritten —

Ich habe die Einwirkung der Salpetersäure auf Terpentinöl ziemlich genau beschrieben, weil sich mir bei meiner Arbeit der Glaube aufgedrängt hat, dass die Bildung der Terebinsäure und die der Terephtalsäure in einem gewissen Zusammenhange steht, da ich nie Terebinsäure erhielt, wenn mir die Lösung nicht auch Terephtalsäure gegeben hatte. Leider verhinderte mich die Schwierigkeit einer nur annähernd genauen Abscheidung beider Säuren zunächst die Mengenverhältnisse zu bestimmen.

---

1) a. a. O.

Vielleicht gelingt es bei geeigneter Behandlung aus der Lösung der Oxydationsproducte in verdünnter Salpetersäure einen Körper abzuscheiden, welcher beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure unter Kohlensäureentwicklung Terephtalsäure und Terebinsäure liefert. Wie damit die Angaben der Chemiker, welche durch die Einwirkung stärkerer Salpetersäure auf Terpentinöl in der Wärme keine Terephtalsäure erhalten haben, in Einklang zu bringen sind, weiss ich freilich nicht, da die einmal gebildete Säure durch Salpetersäure nicht zersetzt wird.

Neuerdings hat übrigens Schreder[1]) die Terephtalsäure unter den Oxydationsproducten des Terpentinöls ebenfalls erhalten und zwar zu 4% des angewandten Oels.

Nach der von Williams[2]) angegebenen Methode wurden zweimal je 1 ℔ Oel oxydirt. Das eine Mal wurde, nachdem die durch 4 ℔ Salpetersäure von 1,27 spec. Gew. bewirkte Reaction vorüber war, die Oxydation des Harzes in einer offenen Schale auf dem Dampfbade vorgenommen. Es bedurfte dazu 1200,0 einer Säure von 1,38 spec. Gew., welche in mehreren Antheilen zugesetzt wurde. Zu bemerken ist dabei, dass sich das Harz in der concentrirten Lösung in ansehnlicher Menge löst, also früher verschwindet, als es bei verdünnter Lösung der Fall ist. —

Das andere Mal wurde die Oxydation des Harzes in der Retorte vorgenommen. In diesem Falle bedurfte es ausser der ursprünglichen Menge von 4 ℔ einer 1,27 spec. Gew. zeigender Säure noch 1900,0 Säure von 1,38

1) Annalen CLXXII. 100.
2) a. a. O.

und 500,0 rother, rauchender Salpetersäure von etwa 1,5 spec. Gew., welche mit Hülfe des Scheidetrichters allmählig zugefügt wurden. Die Beendigung der Reaction erforderte einen Arbeitstag, d. h. mehr als zwölf Stunden. Als der Tubus der Retorte geöffnet wurde, zeigte sich ein äusserst starker Camphergeruch. Dies veranlasste mich die Flüssigkeit abzudestilliren und von 250 zu 250,0 Grm. getrennt aufzufangen. Das Destillat roch weit weniger stark; zugleich gingen in den ersten 3—4 Parthien zusammen ca. 15,0 Grm. eines wohlriechenden, wasserhellen Oels über, welches schwerer als die schwach saure Flüssigkeit war. Nach 24 stündigem Stehen hatten sich in allen Parthien des Destillates weisse, krystallinische Flocken ausgeschieden, welche später als Para-Toluylsäure erkannt wurden.

Der in der Retorte befindliche, gelb gefärbte, nicht mehr riechende Rückstand, 400 Grm., wurde mit 4 ℔ Wasser verdünnt. Er lieferte eine ansehnliche Menge von Terephtalsäure, welche das zugleich sich ausscheidende, gelbe, etwas spröde Harz nicht einzuschliessen vermochte. Ich war erstaunt, dass die abgedampfte und zur Krystallisation gebrachte Flüssigkeit sehr viel oxalsaures Ammoniak lieferte. Das Gewicht der erhaltenen Krystalle war 26,0 Grm., welche 9,0 reine Terebinsäure gaben.

Die Terephtalsäure wurde erkannt durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, Alcohol und Aether und durch ihr leichtes Sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Sie war durch Kochen der mit Soda erhaltenen Lösung mit Thierkohle entfärbt und gereinigt worden. Die Toluylsäure, durch einmalige Fällung ihrer Natronsalzlösung

und darauf folgende Sublimation gereinigt, zeigte den constanten Schmelzpunkt von 174°. —

Die Eigenschaften der Terebinsäure sind genügend bekannt. Sie ist in kaltem Wasser so wenig löslich, dass es mir nur einmal bei strenger Winterkälte gelang grössere Krystalle, von ca. 3 Mm. Länge, aus wässriger Lösung darzustellen. Sehr leicht gelingt es aber, sie aus alcoholischer Lösung in schönen durchsichtigen, stark glänzenden, octaedrischen Krystallen des monoklinen Systems darzustellen. Den Schmelzpunkt der reinen Säure fand ich wiederholt bei 174°.

Die Angaben Svanberg's und Eckmann's, dass sie schon bei 100° sich zu verflüchtigen beginne, kann ich bestätigen. Ein Theil ganz trockener Säure bei 100° erwärmt, zeigte täglich eine jedoch nur sehr geringe Gewichtsabnahme.

Brenzterebinsäure.

Die Terebinsäure zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und in Brenzterebinsäure und zwar quantitativ genau. Aus 52 Grm. der ersteren wurden 37 Grm. der letzteren erhalten. Die berechnete Menge ist 37,5 Grm. —

Man darf das Erhitzen nicht zu rasch vornehmen, weil sonst eine ansehnliche Menge von Terebinsäure mit übergerissen wird, die sich bald als krystallinisches Pulver aus der Brenzterebinsäure niederschlägt. Von der Flüssigkeit getrennt und aus Wasser umkrystallisirt schmolzen diese Krystalle bei 173°.

Der Siedepunkt der ganz reinen Säure wurde wie-

derholt zu 207° bestimmt [1]). (Therm. ganz in Dampf.)

Auf — 8° abgekühlt, erstarrt sie. Es gelang nicht, sie bei höherer Temperatur zum Erstarren zu bringen. In einem Schmelzpunktbestimmungsröhrchen wurde eine keine Menge vorher fest gewesener und zwischen Fliesspapier abgepresster Säure zum Erstarren gebracht und im Wasser von Null Grad allmählig im Zimmer erwärmt. Sie schmolz zwischen + 5 und 6°. Dieselbe Temperatur zeigte ein Thermometer, welches vor dem Erstarren in die Säure gebracht war, als die letzten Antheile zu schmelzen begannen. Ungefähr so hoch stieg auch ein in der auf unter — 15° abgekühlten Säure befindliches Thermometer, als durch plötzlichen Stoss die Säure zum Erstarren gebracht wurde. —

Wie bis jetzt allen Chemikern, welche diese Säure unter Händen hatten, diese Eigenschaft derselben entgangen ist, — Rabourdin gibt an, dass sie bei — 20° noch nicht erstarre, — so entdeckte ich dieselbe auch nur durch Zufall. Es stellt sich hier ein entfernt ähnliches Verhältniss wie beim Glycerin dar, welches durch einfache Abkühlung ja auch nicht zum Erstarren gebracht werden kann. Es gelingt nämlich nicht, unsere Säure bei einer Temperaturerniedrigung von — 18° in einem Reagenzröhrchen fest werden zu lassen, man mag schütteln und die Flüssigkeit bewegen, soviel man will. Sowie man aber einen fremden Gegenstand, sei es ein Glasstäbchen oder einen Platindraht hineintaucht, erstarrt der ganze Inhalt augenblicklich zu einer weissen Masse von deutlich krystallinischem Gefüge.

1) Williams und Chautard, a. a. O. geben ihn zu 210° an.

Der Geruch der Brenzterebinsäure mit dem der reinen Hydrosorbinsäure verglichen, lässt kaum einen Unterschied erkennen.

Ein anderer physikalischer Unterschied ist aber der, dass die Brenzterebinsäure spec. schwerer als die Hydrosorbinsäure und merkwürdigerweise auch schwerer als Wasser ist.

Das Gewicht gleicher Volumina Wasser bei 26° und Säure bei 26,°5 betrug 1,93 Grm. und 1,9416 Grm. Das spec. Gewicht der Säure bei ca 26° ist also 1,006.

Ueberführung der Brenzterebinsäure in die entsprechende Capronsäure.

Wie oben bereits erwähnt, hat Ascher durch Ueberführung der Angelicasäure in die Valerianasäure zuerst gezeigt, dass wir in der Jodwasserstoffsäure ein Mittel haben, um Verbindungen, welche zu der sogenannten ungesättigten Reihe gehören, in die gesättigten überzuführen.

Nichts lag näher, als für die Brenzterebinsäure eine ähnliche Reaction zu erwarten. Der Erfolg hat in der That diese Hoffnung erfüllt. —

Aus der Vergleichung der so dargestellten mit den bis dahin näher studirten Capronsäuren, musste sich ein wichtiger Aufschluss über die Constitution der Brenzterebinsäure ergeben, der, wenn er sich in Uebereinstimmung mit den Resultaten Williams' [1]) befand, die Constitution fraglicher Säure unbestreitbar klar dar-

1) a. a. O.

legte. Wir sind jedenfalls berechtigt zu der Annahme, dass die durch nascirenden Wasserstoff aus der Jodwasserstoffsäure herbeigeführte Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen nur da stattfindet, wo wir die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome annehmen und haben vielleicht in dieser Reaction ein besseres Mittel uns Aufschluss über die Constitution ungesättigter Kohlenstoffverbindungen zu verschaffen, als die bis jetzt allgemein befolgte Methode des Eintragens in schmelzendes Kali.

Dabei ist aber zu bemerken, dass die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure Veranlassung giebt zur Bildung einer Menge von Nebenproducten und man nicht die Hälfte der Capronsäure erhält, welche man entsprechend der angewandten Brenzterebinsäure erwarten durfte. Ferner ist die Ausführung viel kostspieliger und wie immer, wenn man in geschlossenen Röhren bei so hoher Temperatur operiren muss, technisch schwieriger und darum langwieriger als das Schmelzen mit Kalihydrat.

Ueber die Behandlung der Brenzterebinsäure mit Jodwasserstoffsäure habe ich folgende Erfahrungen gemacht:

Es ist nöthig, das Gemisch in einer geschlossenen Röhre bis wenigstens auf 170°, am besten bis auf 190° im Luftbade zu erhitzen, augenscheinlich weil erst bei dieser Temperatur der Zerfall der Jodwasserstoffsäure stattfindet. — In einer auf die weiter unten zu beschreibende Art gefüllten Röhre, die tagelang im Wasserbade und dann noch mehrere Stunden im Luftbade bis auf 150° erwärmt war, hatte die Umwandlung noch nicht stattgefunden. Nach vierstündigem Erhitzen auf 190° war sie aber erfolgt. —

Der Umstand, dass die Brenzterebinsäure sich vollständig und schon in wenig concentrirter Jodwasserstoffsäure löst, während die Capronsäure darin so gut wie unlöslich zu sein scheint, begünstigte ungemein das Erkennen der beendigten Reaction. —

Eine destillirte, zwischen 125 und 127° siedende, also 57procentige Säure hat mir bei weitem nicht so günstige Resultate gegeben als rauchende, bei 0° gesättigte Säure.

Ein Zusatz von rothem Phosphor, welcher dazu dient, die Jodwasserstoffsäure immer in möglichster Concentration zu erhalten, hat sich mir nur in einem beschränkten Maasse als zweckdienlich gezeigt.

Wendet man nämlich eine grössere Menge desselben an, so dass man auch nach dem Erhitzen eine nur schwach, etwa weingelb gefärbte Lösung erhält, so hat sich gar keine ölige Schicht abgeschieden. In der Flüssigkeit befanden sich dann eine gewisse Menge rother, durchscheinender, an den Rändern seltsam, blumenkohlartig ausgefranzter, aber doch ein krystallinisches Aussehen zeigender Platten. Die erhaltenen Mengen derselben waren jedoch zu gering, um zu einer näheren Untersuchung einzuladen. Wurde diese helle Lösung, um sie zum Zwecke der Abscheidung flüchtiger Säuren mit den Wasserdämpfen zu destilliren, mit Wasser verdünnt, so schied sich ein gelbes, voluminöses Pulver ab — wahrscheinlich fester Phosphorwasserstoff — das beim Erhitzen in der Flüssigkeit sich schnell zusammenballte und dunkel färbte. Die übergehenden Dämpfe hatten einen höchst widerlichen Geruch. Flüchtige organische Säuren und insbesondere Capronsäure lieferte dies Destillat

nur in sehr geringer Menge. Was aus dem grösseren Theile der angewandten Brenzterebinsäure geworden war, vermag ich nicht anzugeben. Ein Tropfen des Destillationsrückstandes mit Natronlauge neutralisirt und auf dem Platinbleche erhitzt, färbte sich schwarz von ausgeschiedener Kohle.

Am besten gelingt demnach die Umwandlung der Brenzterebinsäure in Capronsäure, wenn man einen grossen Ueberschuss der Jodwasserstoffsäure (15,0 Grm. der bei 0^0 gesättigten Lösung) mit 2, 5—3,0 Grm. Brenzterebinsäure und etwa 0,5 Grm. rothem Phosphor in einer zugeschmolzenen Glasröhre 6 bis 8 Stunden auf 180—190^0 erhitzt.

Die Jodwasserstoffsäure hat sich dann von dem in Lösung befindlichen freien Jod (der Phosphor ist vollständig oxydirt), so tief gefärbt, dass sie kein Licht mehr durchlässt. Auf derselben schwimmt eine ebenfalls, jedoch lange nicht so tief gefärbte ölige Schicht, dem Volumen nach der angewandten Brenzterebinsäure gleich.

Mittelst eines Saughebers kann dieselbe entfernt werden, müheloser jedoch, indem man die ganze Flüssigkeit mit viel Wasser verdünnt und solange, nöthigenfalls unter erneutem Wasserzusatz, wenn die Lösung zu concentrirt werden sollte, abdestillirt bis einige Tropfen des Destillates mit Natronlauge neutralisirt und auf dem Platinbleche erhitzt, keinen schwarzen Rückstand geben, zum Zeichen, dass keine flüchtige organische Säure mehr im Kolben vorhanden ist.

Es ist nöthig, das in Lösung befindliche freie Jod durch hinzugefügten rothen Phosphor in die Wasserstoffsäure zu verwandeln, um zu verhindern, dass es sich

nicht gleich mit den ersten übergehenden Tropfen verflüchtige.

Es ist vielleicht unnöthig zu erwähnen, dass die Röhren nicht auf die gewöhnliche Art vor dem Gebläse, sondern durch Abbrechen der äussersten Spitze zu öffnen sind. Dank der zersetzten Jodwasserstoffsäure befindet sich nämlich eine ansehnliche Menge freien Wasserstoffs in der Röhre, welche mit dem vorhandenen Sauerstoffe der eingeschlossenen Luft Knallgas bildet und beim Oeffnen vor der Flamme Gelegenheit zu äusserst heftigen Explosionen giebt, welche, abgerechnet ihrer grossen Gefährlichkeit, durch vollständiges Zerschmettern der Röhre den Verlust des ganzen Materials nach sich ziehen.

Bei näherer Untersuchung zeigte sich leider, dass das erhaltene ölige Product nur zum Theil aus Capronsäure bestand.

Wurde das oben erwähnte Destillat des Röhreninhalts nämlich mit kohlensaurem Natrium übersättigt, so blieben immer noch Oeltropfen ungelöst zurück. Sie konnten mit den Wasserdämpfen abdestillirt werden und stellten dann ein ungefärbtes, wohlriechendes Oel dar, welches schwerer als Wasser ist. Eine aus mehreren Portionen gesammelte Menge desselben fing bei 150° an zu sieden und ging dann von zehn zu zehn Graden aufgefangen in fast ganz gleichen Antheilen bis 220° über, so dass die Hoffnung, einen bestimmten chemischen Körper daraus abzuscheiden, aufgegeben werden musste.

Das Natronsalz wurde vollends abgedampft, mit Schwefelsäure zersetzt und die flüchtige Säure abdestillirt, aus welcher wiederum das Natronsalz dargestellt wurde. Eine einmal wiederholte derartige Behandlung genügte

jede Spur von Jod zu entfernen. Die aus dem Salze abgeschiedene Säure wurde gesammelt.

Mit Hülfe von Natriumamalgam, welches drei Tage lang durch Wärme unterstützt auf die Brenzterebinsäure wirkte, gelang es auch mir nicht, die Wasserstoffanlagerung zu bewirken. Die aus dem Natronsalze abgeschiedene Säure erwies sich als Brenzterebinsäure.

Die Eigenschaft der Brenzterebinsäure sich in concentrirter Jodwasserstoffsäure und zwar unter Wärmeentwicklung zu lösen, machen es wahrscheinlich, dass sich hier direct Jodcapronsäure bildet. Es gelang jedoch nicht, ein dem entsprechendes krystallinisches Product darzustellen.

Untersuchung der erhaltenen Capronsäure.

Schon der Geruch derselben bewies, dass man es mit einer höheren Fettsäure zu thun habe und nicht, wie man anfangs wohl gefürchtet, unveränderte Brenzterebinsäure unter Händen habe. Die durch mehrwöchentliches Stehen über Chlorcalcium vollständig entwässerte Säure ging vom Anfang bis zum Ende bei 199^0—$199^0{,}5$ (Thermometer ganz in Dampf) über. Dies stimmt vollständig mit dem Siedepunkte der erwarteten Isocapronsäure, welcher von Lieben und Rossi [1]) bei $199^0{,}7$ angegeben wird. Es gelang nicht in einer Kältemischung auf — 18^0 abgekühlt, sie zum Erstarren zu bringen.

1) Annalen CLIX. 75.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0,1942 Säure gaben mit CuO verbrannt
0,4436 CO_2 = 0,1209 C.
0,1781 H_2O = 0,0197 H.

	Berechnet		Gefunden.
C_6	72	— 62,24	62,28
H_{12}	12	— 10,34	10,19.
O_2	36	— 27,58.	

Die Uebereinstimmung des Siedepunktes genügt aber nicht einen gültigen Beweis zu liefern, dass die dargestellte Säure Isobutylessigsäure sei.

Ein vorzügliches Unterscheidungs- und Bestimmungsmittel bieten die Krystallwasser- und die Löslichkeitsbestimmungen dar, welche Lieben und Rossi [1]) für das Kalk- und das Barytsalz der aus Gährungsamylalcohol auf bekannte Weise dargestellten Isocapronsäure angegeben haben.

Meine Analysen gaben folgende Zahlen:

I. 0,2499 lufttrockener Barytsalzkrystalle verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0113 H_2O = 4,52% H_2O was einem Krystallwassergehalt von 1 mol. entspricht, die Formel verlangt 4,67% [2]). — 0,2386 bei 100° getrocknetes Salz gaben mit Schwefelsäure zerstört 0,1513 $BaSO_4$ = 37,285% Ba. Die Formel für wasserfreies Salz verlangt 37,329% Ba.

II. 0,1459 lufttrockner Kalksalzkrystalle verloren beim

1) Annalen CLXV. 124.

2) Zu bemerken ist, dass das Salz auch bei gewöhnlicher Temperatur deutlich riecht, was beim Erhitzen sich natürlich verstärkt. Desshalb wurde das Salz aus dem Luftbade entfernt, als es während 1½ Stunden nur $^4/_{10}$ Milligramm verloren hatte.

Erhitzen auf 100° — 0,0245 H_2O = 16,79% H_2O. Die Formel verlangt für 3 mol. aq. 16,77% H_2O. 0,1214 bei 100° getrocknetes Salz gaben mit Schwefelsäure zerstört 0,1614 $CaSO_4$ = 14,867% Ca. Die Formel verlangt für wasserfreies Salz 14,814% Ca.

III. 4,0640 einer bei 17°,5 gesättigten Barytsalzlösung gaben 0,4931 $BaSO_4$ = 0,7766 wasserfr. caprons. Baryt = 19,11% bei 17°,5 gelösten wasserfr. Salzes.

IV. 9,1906 einer bei 22° gesättigten Barytsalzlösung gaben: 1,0729 $BaSO_4$ = 1,6899 wasserfr. caprons. Baryt = 18,387% bei 22° gelösten wasserfr. Salzes.

V. 8,8698 einer bei 16° gesättigten Kalksalzlösung gab nach einmaligem Glühen des oxalsauren Kalks 0,13 CaO = 7,0% bei 16° gelösten wasserfr. Salzes. (Da der Kalk beim zweiten Glühen verunglückte, so ist diese Bestimmung an sich ohne Werth, jedoch mit der folgenden Bestimmung verglichen, zeigt sich, dass die Resultate der beendeten Analyse jedenfalls besser mit dieser als mit Rossi's Angaben gestimmt haben würden.)

VI. 18,2051 eine bei 21° gesättigten Kalksalzlösung gaben 0,2073 CaO = 09994 wasserfr. caprons. Kalk = 5,468% bei 21° gelösten wasserfr. Salzes.

Zur Bestimmung der Löslichkeit schlug auch ich anfangs den von Lieben und Rossi beschrittenen Weg ein, nur wartete ich nicht bis die Lösung über Schwefelsäure vollständig verdunstet war, sondern erhitzte nach achttägigem Stehen in dem Exsiccator den Tiegel mit der Lösung direct im Luftbade auf 100°. — Als aber nach mehr als wöchentlichem Erhitzen, zuletzt bis auf 110°, die Gewichtsabnahme noch immer

ein ganz erkleckliches betrug, beschloss ich die Löslichkeitsbestimmung aus dem Gewichte der in den Lösungen enthaltenen Metalle zu berechnen. Das Kalksalz wurde mit oxalsaurem Ammoniak, das Barytsalz mit schwefelsaurem Ammoniak gefällt. No. IV und No. VI wurden direct in der Weise behandelt.

Die erhaltenen Resultate weichen von denen, welche Lieben und Rossi für die Isocapronsäure angeben, ab. Es sei mir gestattet, beide einander gegenüber zu stellen.

Lieben und Rossi.	M.
Kalksalz mit 3 mol. aq.	dto.
Löslichkeit 11,3% des wasserfreien Salzesbei 18,°5.	5,468% bei 21°
In heissem Wasser löslicher als in kaltem.	dto.
Barytsalz mit 2 mol. aq.	mit 1 mol. aq.
Löslichkeit 34,65% des wasserfreien Salzes bei 18°,5	a) 19,11% bei 17°,5 b) 18,387% bei 22°
In kaltem Wasser löslicher als in heissem	dto.

Die hier sich darbietenden Unterschiede sind so bedeutend, dass man angesichts derselben eine Identität beider Säuren nicht wohl behaupten kann, trotzdem es so sehr wahrscheinlich erscheint, dass sich aus der Brenzterebinsäure die Isocapronsäure bildet.

In Folge dessen wird es nöthig sein, diese Bestimmungen mit der aus dem Gährungsamylalcohol erhaltenen Säure zu wiederholen und eventuell die Lieben-Rossi'schen Angaben zu bestätigen oder zu berichtigen. Die Ausführung dieser Aufgabe behalte ich mir vor. Sprechen die erhaltenen Resultate aber zu Gunsten der

Lieben-Rossischen Bestimmungen, so ist bei meinen untereinander stimmenden Resultaten nicht einzusehen, welche Capronsäure es ist, die diese Salze geliefert hat.

Die Producte der Bromeinwirkung auf die Brenzterebinsäure.

Die Leichtigkeit, mit welcher die grösste Zahl der Homologen der Oelsäurereihe durch einfache Anlagerung von zwei Bromatomen in die Dibromide der entsprechenden fetten Säuren überzuführen ist und besonders die Aussicht durch Behandeln mit alcoholischem Kali eine mit der Sorbinsäure isomere Säure darzustellen, veranlasste mich, diese Bromaddition auch bei der Brenzterebinsäure auszuführen. Obgleich ich unter den verschiedensten Bedingungen arbeitete, gelang es mir niemals mehr krystallisirte Bibromcapronsäure zu erhalten als den zehnten Theil der angewandten Brenzterebinsäure, während ich das $2^1/_2$fache der letzteren zu erhalten hoffen durfte.

Der erste Versuch, nach jener Methode ausgeführt, welche bei ähnlichen Verbindungen zu so schönen Resultaten führte und die substituirende Wirkung des Broms auf ein Minimum zu beschränken im Stande ist, hatte einen ungünstigen Verlauf. Eine Auflösung der äquivalenten Menge Brom in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff liess ich nämlich langsam zu der ebenfalls mit wasserfreiem Schwefekohlenstoff versetzten und in einer Kältemischung abgekühlten Brenzterebinsäure fliessen.

Statt dass nun die Entfärbung der Bromlösung

sowie sie in die Säure gelangte und bis die berechnete Menge zugefügt war, erfolgte, war die Entfärbung nur eine äusserst träge und hörte nach Zusatz des ersten Viertels der Bromlösung so gut wie ganz auf. Das Eintreten einer Reactionswärme konnte nicht wahrgenommen werden. —

Nach Zusatz der ganzen Menge des Broms war eine aber nur äusserst geringe Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen wahrzunehmen. Bis dahin hatte das Brom also noch nicht substituirend gewirkt. In einem geschlossenen Glase und im Dunklen 36 Stunden lang der Ruhe überlassen, hatten sich diese Dämpfe wesentlich vermehrt.

Um den Schwefelkohlenstoff zu entfernen wurde nun im Wasserbade bis auf 50° erhitzt und zugleich ein Strom getrockneter Luft durchgeleitet. Der in dem Kühler sich verdichtende Schwefelkohlenstoff war von mitgeführtem Brome tief gefärbt. Als derselbe abdestillirt war, begann in erhöhtem Maasse das Entweichen von HBrDämpfen aus dem nun dunkel weingelb gefärbten, ausserordentlich zähflüssigen Producte.

Nach sechsstündigem Durchleiten getrockneter Luft, wobei die Temperatur immer auf 50° gehalten wurde, gelang es nicht den Bromwasserstoff völlig zu entfernen. Die dem gewöhnlichen Syrup äusserst ähnliche Substanz, die einen sehr widerlichen Geruch ausstiess, wurde nun im Exsiccator der Ruhe überlassen. Erst nach mehreren Wochen und nur ganz allmälig begann die Krystallisation. Wie sich später zeigte, war es besonders die noch vorhandene Bromwasserstoffsäure, welche dieselbe verzögerte. Wesentlich schneller findet sie nämlich statt,

wenn man gebrannten Kalk mit unter die Glocke bringt, oder noch besser, wenn man mit Hülfe der Bunsen'schen Pumpe einen trocknen Luftstrom durch die Masse saugt. So behandelt ist sie schon nach wenigen Tagen von ausgeschiedenen kleinen Krystallen vollständig erstarrt. Werden letztere aber durch Absaugen von der Flüssigkeit entfernt, so ergiebt sich, dass man nur eine ganz geringe Menge derselben erhalten hat. Auf die oben beschriebene Weise wurde noch einmal verfahren und zwar wurden 20 Grm. Brenzterebinsäure mit 28 Grm. Brom. in Schwefelkohlenstoff zusammengebracht. Trotzdem das Gemisch mehrere Tage lang bei Winterkälte unter Luftabschluss stand, gab sich beim Oeffnen durch die bromwasserstoffsauren Dämpfe doch die substituirende Wirkung des Broms kund. Als darauf bei 50° und durch einen trockenen Luftstrom unterstützt der Schwefelkohlenstoff sammt überschüssigem Brom abdestillirt war, hatten die 20,0 Grm. Brenzterebinsäure nur um 8 Grm. zugenommen. Die erste Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt betrug 1,6 Grm.

Die beiden Körper wurden dann auch ohne Schwefelkohlenstoff direct zusammengebracht und zwar 3 Grm. Brenzterebinsäure und 4 Grm. Brom. Die Säure befand sich in einer Kältemischung. Nach Zusatz des Broms wurde die Mischung unter die Glocke eines Exsiccators gebracht, welche letztere sich natürlich sofort mit Bromdämpfen erfüllte. Durch tägliches Oeffnen waren dieselben in ca 10 Tagen verschwunden. Dafür aber hatten sich Bromwasserstoffdämpfe eingestellt. Es wurde Aetzkalk mit unter die Glocke gebracht und schon nach wenigen Tagen konnten Krystalle gesammelt werden,

welche einmal aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt 0,5 Grm. wogen. Ausserdem wurden nur zu vernachlässigende Mengen derselben erhalten.

Der widerliche Geruch des Gemisches rührt übrigens vom Schwefelkohlenstoff her, da er ohne Anwendung desselben nicht bemerkt wurde.

Auf diese Weise wurden einige Gramm des Dibromides dargestellt, nur mit dem Unterschiede, dass schliesslich getrocknete Luft durchgesaugt wurde, wodurch die Krystallisation wesentlich schneller eintrat.

Einige der Mutterlaugen wurden noch einmal mit Brom zusammengebracht und zwar in dem Verhältnisse, als seien sie reine Brenzterebinsäure. Nach Entfernung des überschüssigen Broms betrug die Gewichtszunahme auf 20 Grm. Mutterlauge ca 3 Grm. und dem entsprechend wurde nur eine äusserst geringe Menge krystallisirenden Dibromides erhalten.

Da sich gezeigt hatte, dass das Dibromid bei 100° noch nicht zersetzt werde, wurden äquivalente Mengen Säure und Brom mit einander in geschlossenen Röhren im Wasserbade erhitzt. Freilich war zu erwarten, dass die substituirende Wirkung des Broms eine grössere werde, jedenfalls hatte man aber auch die Gewissheit, dass überhaupt doch einmal alles Brom zur Einwirkung gelange.

Nach zweiständigem Erhitzen hatte der Röhreninhalt die gewöhnliche gelbe Farbe angenommen. Die Röhren öffneten sich mit geringem Druck aber lange noch stiegen aus der dicken Flüssigkeit Gasblasen von Bromwasserstoff herauf. Durch Luftdurchsaugen wurden sie ent-

fernt. An Krystallen erhielt ich dieselbe schlechte Ausbeute wie nach den übrigen Bereitungsweisen.

Erhitzt man die erhaltenen Mutterlaugen, so beginnt eine starke Bromwasserstoffentwicklung und man erhält innerhalb fünfzig Graden die grösste Menge des Destillates. Aus diesem gelingt es nach einigen fractionirten Destillationen reine Brenzterebinsäure wieder darzustellen. Es wurde leider versäumt, die Temperatur der siedenden Flüssigkeit zu bestimmen und kann also nicht angegeben werden, ob etwa eine Polymerisirung die Ursache davon sei, dass die Bromanlagerung so schwierig stattfindet.

Vielleicht enthalten die Mutterlaugen eine Monobromcapronsäure, welche beim Erhitzen in Bromwasserstoff und Brenzterebinsäure zerfällt, analog der Monobromvalerianasäure, welche bei einer gewissen Temperatur in Angelikasäure und Bromwasserstoff zerlegt wird, aus welchen beiden Körpern sie unter andern Bedingungen entsteht. Die zur Bildung derselben nöthige Bromwasserstoffsäure war ja in Menge vorhanden. Das erhaltene Dibromid ist aus Schwefelkohlenstoff, in welchem es sich leicht löst, ohne Schwierigkeit rein zu erhalten und zwar in prächtigen Krystallen, deren sonstige physikalische Eigenschaften aber nicht zu einer näheren Bestimmung einluden.

In Wasser ist es nicht ohne Zersetzung löslich. Bei gelindem Erwärmen schon wird aus den Krystallen am Boden des Glases ein öliger Tropfen, der bei weiterem Erhitzen sich nicht verändert, bis er beim Beginn des Siedens plötzlich verschwindet. Lässt man diese Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man in

reiner gefärbten Mutterlauge wohl Krystalle, die jedoch nach einiger Zeit wieder verschwunden sind. Diese Zersetzungen näher zu untersuchen, verhinderte der Mangel an Material.

Der Schmelzpunkt wurde bei 99° gefunden. Die Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0,2446 Substanz mit Natrium amalgam zersetzt gaben 0,2923 AgBr = 57,96% Br.

II. 0,1821 Substanz mit Natrium amalgam zersetzt gaben 0,2497 AgBr = 58,35% Br.

III. 0,2071 Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,2006 CO_2 = 26,41% C.
und 0,0749 H_2O = 4,018% H.

IV. 0,2268 Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,22 CO_2 = 26,45% C.
und 0,0766 H_2O = 3,752% H.

	Berechnet		Gefunden.	
C_6	— 72	26,28	III. 26,41.	IV. 26,45.
H_{10}	10	3,65	4,02.	3,75.
O_2	32	—		
Br_2	160	58,39	I. 57,96.	II. 58,35.

Nicht unerwähnt darf ich lassen, dass einmal nach längerem Stehen der Mutterlauge, die sich dabei durch Wasseranziehung der Bromwasserstoffsäure mit einer dünnen Schicht Wasser bedeckt hatte, Krystalle erhalten wurden, welche aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, dem Aeussern nach in Nichts von dem oben beschriebenen Dibromid verschieden waren. Sie hatten aber den constanten Schmelzpunkt von 55° und zersetzten sich schon bei der Temperatur des siedenden Wassers. Leider gelang es mir nicht, diesen Körper

noch einmal zu erhalten und kann ich somit keinerlei weiteren Angaben über seine Natur und über seine Zusammensetzung machen.

Versuche aus dem Dibromide die der Sorbinsäure isomere Säure darzustellen.

Das durch Umkrystallisiren vollständig gereinigte Dibromid wurde mit alkoholischem Kali mehrere Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, abgedampft und das erhaltene Product in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und nun mit den Wasserdämpfen destillirt. Das sauer reagirende Destillat wurde mit Barythydrat alkalisch gemacht und der zugesetzte Ueberschuss durch Einleiten von Kohlensäure in die siedende Lösung entfernt. Aus der nach dem Eindampfen erhaltenen concentrirten Lösung konnten keine Krystalle erhalten werden, vielmehr trocknete das Ganze zu einer farblosen Kruste ein, die keine Spur einer Krystallisation zeigte.

Sie wurde in einem Tiegel bis zur Gewichtsconstanz bei 130° getrocknet, was übrigens sehr lange Zeit in Anspruch nahm.

0,3548 dieses Salzes lieferten beim Fällen mit schwefelsaurem Ammon

0,2235 $BaSO_4$ = 37,052 Ba, während einem Barytsalze von der Formel des sorbinsauren Baryts 38,16% Ba Gehalt entspricht. Die Temperatur war augenscheinlich zu hoch gewesen und die 0,3548 Grm. stellten kein reines Salz mehr dar, was sich übrigens auch aus der Thatsache ergab, dass das Salz

sich nicht vollständig in Wasser löste, sondern erst auf Zusatz von Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung und Zurücklassung einer kleinen harzigen Haut.

Aus der abfiltrirten Lösung wurde durch Destillation mit den Wasserdämpfen reine Säure dargestellt und diese im Schwefelsäureexsiccator zur Trockene gebracht. Man erhielt so eine krystallinische in Wasser leicht lösliche Masse. Der von derselben bestimmte Schmelzpunkt wurde bei 93—96° gefunden; nur wenig über diese Temperatur erhitzt, färbte sie sich gelb. Mangel an Material verhinderten auch hier weitere Versuche mit dem Körper anzustellen.

Nimmt man an, dass die Brenzterebinsäure nach der Formel $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-CH=CH-COOH$ zusammengesetzt sei, dass die Bromanlagerung dort stattfinde, wo vorher die doppelte Bindung war, dem Dibromid also die Formel $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-CHBr-CHBr-COOH$ zukomme und dass ferner bei der Behandlung mit alcoholischem Kali mit den Bromatomen zugleich die Wasserstoffatome herausgenommen würden, welche schon vorher mit denselben verbunden waren, so musste dieser hier erhaltenen Säure die immerhin merkwürdige Formel $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-C\equiv C-COOH$ zukommen, die wenn man am vierwerthigem Kohlenstoff festhält, die dreifache Bindung zweier Kohlenstoffatome darbietet.

---

1) a. a. O.

Diaterebinsäure.

Nach den übereinstimmenden Resultaten der Arbeiten von Cailliot, Svanberg und Ekmann und Williams [1]) ist es bekannt, dass die Terebinsäure eine starke einbasische Säure ist. Sie zersetzt kohlensaure Salze mit Heftigkeit und liefert damit zum Theil recht wohl charakterisirte Salze, die sämmtlich sauer reagiren.

Bringt man diese Salze oder die freie Säure mit Basen oder basischen Oxyden zusammen, so verwandelt sich die einbasische Terebinsäure, von der empirischen Formel $C_7H_9O_4|H$ unter Aufnahme der Elemente des Wassers in die Salze der zweibasischen Diaterebinsäure $C_7H_{10}O_5|H_2$, welche durch Kohlensäure nicht zersetzt werden, auf Zusatz jeder anderen Säure aber zerfallen und Terebinsäure zurückbilden.

Ein solches Verhalten stand fast ohne Analogon in dem ganzen Bereiche der organischen Chemie da. Wie sollte man sich dies Verhalten einer Säure erklären und wie besonders fand die Leichtigkeit, mit welcher die Kohlensäureabspaltung stattfindet und eine neue einbasische Säure gebildet wird, ihre Erklärung?

Die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome, welche schon bei so niedriger Temperatur sich abspalten, mussten doch auch schon im Molecül der Terebinsäure derartig gelagert sein, dass ihre Abspaltung keinen Zerfall des ganzen Molecüls nach sich führte. Konnten sie aber anders als Carboxyl darin vorhanden sein? dann aber musste die Terebinsäure selbst die Rolle einer zweibasischen Säure spielen. Diese Eigenschaft zeigte sie jedoch nur in eigenthümlicher Weise.

Strecker vergleicht in seinem Lehrbuche der organischen Chemie [1]) dies Verhalten, indess wohl mit Unrecht, mit dem gleichfalls noch unaufgeklärten, welches sich zwischen dem Isatin und der sogenannten Isatinsäure zeigt.

Svanberg und Ekmann [2]) gaben eine bessere, wirklich erklärende Interpretation. Sie sagen, die Terebinsäure verhält sich zur Diaterebinsäure wie die gewöhnliche Phosphorsäure zur Metaphosphorsäure und gelangten unter Zuhülfenahme des Zerfallens der Brenzterebinsäure in Essigsäure und Buttersäure zu folgenden weiter aufgelösten Formeln:

C_2H_3O		C_2H_3O		C_2H_3O	
C_4H_6	O	CO	O_2	CO	O_3
H		C_4H_6		C_4H_6	
		H		H_3	

Brenzterebinsäure Terebinsäure Diaterebinsäure.

Williams [3]) versucht eine Formel für die Terebinsäure aufzustellen, an deren Glaubwürdigkeit er jedoch selbst zweifelt.

Es ist nun in der That nicht so schwer, nachdem die Constitution der Brenzterebinsäure bekannt ist, mit Hülfe unserer besonders durch Wislicenus' schönen Arbeiten so sehr geförderten Erkenntniss dre lactidartigen Anhydride, sich über die Constitution der Terebinsäure eine Ansicht zu bilden und eine Formel aufzustellen, welche alle bekannten Thatsachen in ungezwungendster Weise erklärt.

---

1) II. Band. IV. Aufl. 616.
2) Limpricht's Lehrbuch.
3) a. a. O.

Die einbasische Terebinsäure ist das lactidartige Anhydrid der Diaterebinsäure und diese wieder ein Homologon der Aepfelsäure, eine zweibasische, dreiatomige Oxypimelinsäure, welcher danach folgende Constitutionsformel zukommt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}-COOH.$$

Beim Freiwerden aus ihren Salzen spaltet sich diese Oxypimelinsäure in Wasser und ihr Lactid, die Terebinsäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-\underset{\underset{CO}{|}}{CH}-COOH.$$

Von dieser spaltet sich beim Erhitzen ein Molecül Kohlensäure ab, dadurch wird die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome veranlasst und es entsteht die Brenzterebinsäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH-CH=CH-COOH.$$

Man nahm bis jetzt an, dass die Lactide der Oxysäuren sich den eigentlichen Säureanhydriden analog verhielten und dass sie wie diese durch Wasser oder durch kohlensaure Alkalien in die Säuren übergeführt werden müssten. Fittig und W. Mielck [1]) haben aber neuerdings an der Tetrabrompiperhydronsäure und ihrem Lactide, dem Piperinid, nachgewiesen, dass solche Lactide sehr beständige Körper sein können und sich sogar aus alkalischen Flüssigkeiten abzuscheiden vermögen. Bei der Terebinsäure aber wird beim Zusammentreffen mit freien Basen die Lactidbildung aufgehoben.

---

1) Annalen CLXXII. 148.

Um diese Hypothese durch das Experiment zu beweisen und so derselben überzeugende Kraft zu geben, musste man suchen, entweder die Oxypimelinsäure selbst oder eine ihrer Verbindungen, in der aller durch basische Radicale ersetzbarer Wasserstoff ersetzt war, darzustellen oder aber auch direct von der Terebinsäure, resp. Diaterebinsäure zur Pimelinsäure zu gelangen.

Eine mit den Thatsachen sich in Uebereinstimmung befindende Hypothese wird aber auch dann ihren Werth behalten, wenn es noch nicht gelang sie zu beweisen, nur muss man sich stets erinnern, dass sie nichts anders als eine Hypothese ist und sein will und sie aufgeben, sobald die Thatsachen gegen sie sprechen.

So angewandt wird sie uns jederzeit fördern, da sie es erst ist, welche von einem planlosen Umhertappen uns zu einem vernünftigen, planvollen Handeln führt.

Da sich bis jetzt keine Angaben darüber fanden, ob es nicht gelingt, die Diaterebinsäure selbst in Freiheit zu setzen, so wurden darauf bezügliche Versuche mit diaterebinsaurem Baryt, welcher mit verdünnter Salzsäure angesäuert und dann sofort mit Aether ausgeschüttelt wurde, angestellt. Entsprechend der Schwerlöslichkeit der Terebinsäure in Aether, wurde nach dem freiwilligen Verdunsten desselben nur ein geringer Rückstand erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 173° war. Man hatte also nur Terebinsäure unter Händen. Diese Versuche wurden sowohl mit frisch bereitetem Barytsalze als mit dem trocknen aus Alcohol gefällten und wieder gelöstem Salze angestellt, so dass der Einwand, man habe keine Lösung des diaterebinsauren Salzes, sondern

nur terebinsaures Salz neben Barythydrat gehabt, nicht wohl gültig ist.

Es ist immerhin möglich, dass eine andere schwächere Säure als die Salzsäure aufzufinden sein wird, welche die Diaterebinsäure in Freiheit zu setzen vermag, ohne dieselbe zugleich zu zersetzen. Fraglich und zweifelhaft bleibt es jedoch immerhin, ob es gelingen wird sie für sich darzustellen, wie ja auch die Milchsäure schon in wässriger Lösung in ihr Anhydrid, das Lactid übergeht.

Da es auf diese Weise nicht gelang zu einem Derivate der Pimelinsäure zu gelangen, wurde der mehr Aussicht auf Erfolg versprechende Weg eingeschlagen durch Austausch der nach unserer Meinung alkoholischen Wasserstoffatome in dem Diaterebinsäureäther gegen Acetyl oder des Hydroxyls gegen Chlor einen Acetyldiäthyläther der Diaterebinsäure oder einen Monochlorpimelinsäureäther darzustellen. Ersterer konnte nach Analogie anderer Verbindungen ein fester, leicht zu reinigender Körper sein, letzterer musste beim Behandeln mit Natriumamalgam jedenfalls leicht Pimelinsäureäther, resp. Pimelinsäure selbst geben.

Svanberg und Ekmann geben an, durch Behandeln des diaterebinsauren Silbers mit Jodäthyl, den Diäthyläther der Diaterebinsäure erhalten zu haben, der sich jedoch schon bei 40° in Terebinsäureäther und Alkohol zersetze.

Zur Darstellung desselben wurde diaterebinsaures Silber, erhalten durch Fällen des Barytsalzes mit neutralem salpetersaurem Silber als weisser, krystallinischer, am Licht und an der Luft recht beständiger, schwer löslicher Niederschlag, mit Jodäthyl zersetzt und zwar

so, dass das Silbersalz, welches auf's Sorgfältigste getrocknet war, im Ueberschuss angewandt wurde, damit das Product nicht durch Jodäthyl verunreinigt werde; zugleich wurde vorher über Chlorcalcium rectificirter Aether hinzugesetzt.

Die Einwirknng erfolgt, wie es scheint, nicht sogleich, wenigstens trat erst nach einer halben Stunde etwa die gelbe Farbe des Jodsilbers ein.

Nach 24stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit durch Filtriren mittelst der Saugpumpe vom Jodsilber getrennt und letzteres mit Aether ausgewaschen.

Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers erhält man eine wasserhelle, dicke Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruche. Es wurde angenommen, dass dies der Diaterebinsäureäther sei. — Eine Elementaranalyse davon zu machen schien nutzlos, da es jedenfalls nicht gelingen dürfte, die letzten Spuren des Aethers ohne Anwendung von Wärme zu entfernen und man nach Svanberg und Ekmann's Angabe gerade suchen musste diese abzuhalten.

Es ist hier der Ort anzugeben, dass sich der Diaterebinsäureäther beim Stehen an einer nicht absolut trockenen Atmosphäre leicht zersetzt. Es scheidet sich nämlich dann nach wenigen Tagen schon Terebinsäure daraus ab, deren Bildung sich nur durch Wasseraufnahme erklären lässt.

In einer kleinen Kugelröhre wurde dieser Aether mit überschüssigem Acetylchlorid zusammengebracht. Die Einwirkung war eine ziemlich energische, Ströme von Salzsäure entwichen in die Luft. Nach Beendigung der Reaction wurde das überschüssige Acetylchlorid aus

dem Wasserbade abdestillirt. Einige Tropfen des Productes in Wasser gebracht zersetzten sich allmälig. Die Hauptmenge wurde in einem Exsiccator der Ruhe überlassen. Allmälig, aber fortdauernd schied sich aus derselben ein weisses krystallinisches Product aus, während der Geruch nach Essigäther auftrat.

Das weisse Pulver, durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst von der Mutterlauge getrennt und dann neben festem Kali im Exsiccator ausgebreitet, zeigte anfangs einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, welcher nach längerem Liegen im Exsiccator auf 170° stieg. Es löste sich in Wasser unter stark saurer Reaction und lieferte in einem Glasröhrchen vorsichtig erhitzt ein öliges Destillat. Terebinsäure war also wieder regenerirt. Der Bildung derselben muss ebenfalls eine Wasseraufnahme vorangegangen sein, sonst ist sie nicht erklärlich.

Dieselben Erscheinungen boten sich dar als der Aether in einer zugeschmolzenen Röhre zwei Stunden lang mit viel Acetylchlorid erwärmt wurde.

Ein Versuch trockenen diaterebinsauren Baryt mit Chlorphosphor zu zersetzen, hatte ebenfalls ein ungünstiges Resultat. Das durch Fällen mit Alkohol dargestellte, sorgfältig getrocknete Barytsalz wurde in eine Kugelröhre gegeben und ein kleiner Ueberschuss der berechneten Menge fünffach Chlorphosphor dazu geschüttet (auf 1 mol. des Salzes 3 mol. 5fach Chlorphosphor). Die Reaction begann ziemlich stürmisch, grosse Mengen von salzsauren Dämpfen entwichen. Dennoch musste sie schliesslich durch äussere Wärmezufuhr unterstützt werden.

Das gebildete Phosphoroxychlorid wurde abdestillirt. Mit Wasser behandelt liess sich in demselben phosphorige Säure nachweisen, ein Zeichen, dass das Chlor auch substituirend eingewirkt habe. In dem salzsauren Producte befand sich eine schwarze, kohlige Masse, welche an Wasser nichts lösliches abgab.

Das Product selbst in Wasser gebracht wurde mit Aether ausgeschüttelt, welche ätherische Lösung nach freiwilligem Verdunsten gelb gefärbte Krystalle zurückliess. Wurden diese in Wasser gelöst, so krystallisirt Terebinsäure heraus, die nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 169° zeigte. Die Mutterlauge hiervon verunglückte leider. Sie muss jedenfalls die von Williams dargestellte Monochlorterebinsäure enthalten haben.

Auf die beschriebene Weise wird man überhaupt keine glatte Reaction erwarten dürfen, denn da die Einwirkung doch immer erst zwischen den einzelnen Molecülen erfolgt, so wird die hierbei sich bildende Salzsäure die unzersetzte, vom Chlor noch nicht angegriffene Diaterebinsäure in Terebinsäure verwandeln. Vielleicht gelingt der Versuch besser, wenn man die beiden fraglichen Körper in einem Mörser schnell mit einander mischt.

Endlich wurde auch der Diaterebinsäureäther mit Phosphorchlorid behandelt und zwar auf ein Molecül Aether etwas mehr als 1 mol. der Chlorverbindung.

Die Einwirkung war eine sehr langsam und ruhig verlaufende, sie wurde schliesslich ebenfalls durch Wärme von aussen unterstützt. Ueberhaupt versprach der ganze Verlauf der Reaction ein recht gutes Resultat zu liefern.

Das gebildete Phosphoroxychlorid wurde mit der Vorsicht abdestillirt, dass ein Thermometer in die Flüssigkeit gebracht wurde, damit die Temperatur nicht zu hoch steige. — Die Hoffnung, das so erhaltene Product fest werden zu sehen, bestätigte sich nach mehrstündigem Stehen leider nicht. Es stellte so eine dicke Flüssigkeit dar, welche anfangs hell gelb, sich erst beim Abdestilliren des Phosphoroxychlorides braun gefärbt hatte.

Einige Tropfen derselben in überschüssiges kohlensaures Natron gebracht, hatten sich auch nach längerem Stehen nicht zersetzt. — Zufolge der aufgestellten Hypothese musste man hier also den Diäthyläther der Chlorpimelinsäure unter Händen haben, wie beim vorigen Versuche das Chlorid derselben.

Es galt nun das Chlor gegen Wasserstoff auszutauschen, zu welchem Zwecke eine alkoholische Lösung der Flüssigkeit mit Natriumamalgam behandelt wurde. Zu gleicher Zeit, durfte man annehmen, werde auch der Aether selbst zersetzt werden und man das Natronsalz der Pimelinsäure erhalten. Es wurde darauf gesehen, die Flüssigkeit mit Salzsäure sauer zu halten, um in den noch chlorhaltigen Molecülen den Austausch des Chlors gegen Hydroxyl und damit die Bildung von Diaterebinsäure zu verhindern. Ueber Nacht war jedoch die Flüssigkeit stark alkalisch geworden. Sie wurde wiederum und zwar mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schied beim freiwilligen Verdunsten eine ansehnliche Menge Terebinsäure in grösseren Krystallen ab. Die bräunlich gefärbte Mutterlauge wurde zur vollständigeren Zer-

setzung etwa noch darin enthaltenen Pimelinsäureäthers mit alkoholischem Kali 2 Stunden lang am Rückfluss kühler erhitzt. Das Product zur Trockene verdampft, in Wasser gelöst, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, lieferte aus der ätherischen Lösung eine braune, schmierige Mutterlauge, aus welcher sich erst nach längerer Zeit Krystalle abschieden, die bis dahin noch nicht zur Schmelzpunktsbestimmung genügend gereinigt werden konnten.

Spätere Untersuchungen über diesen Gegenstand werden sich vor allem mit den Eigenschaften des Diaterebinsäureäthers vorher noch genauer bekannt zu machen haben. —

Es ist nun aber auch nicht undenkbar, dass bei geeigneter Behandlung die Terebinsäure selbst in Pimelinsäure überzuführen sei.

Die Jodwasserstoffsäure, deren grosse Neigung Hydroxylgruppen gegen Wasserstoffatome auszutauschen, bekannt ist, konnte auch hier die Bindung des Sauerstoffatomes mit dem Kohlenstoffe des Radicals aufheben und Wasserstoff an die Stelle setzen, während das mit seiner einen Affinität am Kohlenoxyd hängende Sauerstoffatom sich selbst ebenfalls mit Wasserstoff sättigte. So wäre man auf die einfachste Weise zur Pimelinsäure gelangt. Leider habe ich trotz mehrerer in dem Sinne angestellter Versuche nicht vermocht, die einer solchen Reaction günstigen Bedingungen zu schaffen.

1 Gramm Terebinsäure wurde mit 4 Gramm conc. rauchender Jodwasserstoffsäure und wenig rothem Phosphor drei Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich unveränderte Terebinsäure aus-

geschieden. Nach 10stündigem Erhitzen auf 100° schieden sich obgleich die Röhre über Nacht gestanden und trotz heftigem Schütteln nach dem Oeffnen der Röhre, die sich ohne Druck öffnete, keine Krystalle aus. Als die Flüssigkeit aber nun in Wasser gegossen wurde, schied sich momentan ein krystallinisches Pulver aus, das sich als Terebinsäure erwies. Dieselben Erscheinungen zeigten sich bei einer eben so beschickten und auf 120° erhitzten Röhre, nur sah man auf der Flüssigkeit einige ölige Tropfen, wahrscheinlich Brenzterebinsäure. In der Folge wurde kein Phosphor mehr angewandt, um die verunreinigende Phosphorsäure nicht zu erhalten.

1,0 Terebins. wurde mit 5,0 rauchender Jodwasserstoffsäure, 3,0 mit 15,0 und 2,0 mit 15,0 in geschlossenen Röhren 12 Stunden lang bis auf 170° erhitzt. Alle drei Röhren öffneten sich mit Druck und unter Kohlensäureentwicklung. Es hatte sich in allen eine ölige Schicht oben schwimmend angesammelt. Auf oben angegebene Weise wurde diese Säure, Capronsäure, abdestillirt und gesammelt. Für das durch Doppelzersetzung dargestellte Silbersalz lieferte die Analyse folgende Zahlen:

0,2185 trockenes Ag salz liess nach dem Glühen 0,1070 Ag zurück = 48,9% Ag.

0,1570 trockenes Ag salz nach dem Glühen gab 0,077 Ag = 49,0% Ag.

Capronsaures Silber verlangt . . . . 48,4% Ag.

Die Säure war demnach wohl noch mit Brenzterebinsäure verunreinigt.

Der von diesen Röhren erhaltene nicht flüchtige Rückstand — auch die Jodwasserstoffsäure war durch De-

stillation so gut wie möglich entfernt — wurde mit wässriger schwefliger Säure bis zur Entfärbung versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung freiwillig verdunstet gab eine geringe Menge einer dicken, braunen Flüssigkeit, aus der sich nach mehreren Wochen Krystalle ausschieden.

Dieselben wurden sorgfältig gesammelt und zwischen Papier abgepresst. In Aether und Wasser waren sie sehr leicht löslich. Aus ihrer ätherischen Lösung wieder verdunstet wurde der Schmelzpunkt einmal bei 109—112°, das anderemal bei 110—114° bestimmt. Weiter reichte das erhaltene Material nicht. Möglich ist es also immerhin, dass ich hier endlich eine Spur der gesuchten Säure unter Händen hatte. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem von Kachler [1]) für die aus dem Campher dargestellten Pimelinsäure gefundenen.

Nebenher, ohne Glauben an Erfolg wurde auch die Terebinsäure mit wenig Wasser für sich erhitzt, es war ja möglich, dass die Diaterebinsäure sich so bei höherer Temperatur bilde. Ein 4stündiges Erhitzen auf 150° genügte aber schon die Terebinsäure in Brenzterebinsäure überzuführen, wobei bemerkt werden muss, dass die Röhre von sehr kleinem Volumen war, der Druck also durch die sich entwickelnde Kohlensäure ein sehr grosser werden konnte.

Terebinsäure mit wässriger Lösung von schwefliger Säure auf ebenso hohe Temperatur aber in einem viel grösseren Gefässe erhitzt, veränderte sich nicht.

Soll ich zum Schluss das Resultat meiner Arbeit

---

1) Annalen CLXVIIII. 168.

ziehen, so muss ich leider bekennen, dass dasselbe trotz der darauf verwandten Zeit nicht ein solches ist, wie ich es beim Beginn derselben erwarten durfte. Schwierigkeiten aller Art stellten sich in den Weg.

Die endgültige Entscheidung über die Constitution der Brenzterebinsäure kann erst nach Wiederholung der Analysen der Isocapronsäure stattfinden.

Wenn auch die aufgestellte Hypothese über die Constitution der Terebinsäure nicht durch das einzig in unserer Wissenschaft giltige Kriterium, das Experiment, bewiesen werden konnte, so ist ihr doch ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit nicht abzusprechen.

Ausserdem habe ich nur noch einige vielleicht nicht werthlose und auf die Constitution des Terpenthinöls einiges Licht werfende Beobachtungen gemacht. Möchten dieselben ihren Werth behalten!